

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074618
(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl. H01F 1/08
B22F 1/00
B22F 3/00
H01F 1/053

(21)Application number : 03-259694 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 11.09.1991 (72)Inventor : KUSUNOKI MASAO
MINOWA TAKEHISA

(54) MANUFACTURE OF RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain well-balanced magnetic characteristics, by pressure-molding mixed alloy powder in a magnetic field, sintering a molded object in a vacuum or an inert gas atmosphere, and performing aging heat treatment at a temperature lower than or equal to the sintering temperature.

CONSTITUTION: A alloy is alloy which is mainly composed of R2T14B phase (R is rare earth metal whose main body is Nd, Pr, and Dy, and T is Fe or Fe and Co). B alloy is alloy which contains R, Co, Fe, B, M (M is an element selected out of elements of Al, Cu, etc.). B alloy powder of 1-30wt.% is mixed in A alloy powder of 99-70wt.%, and mixed alloy powder is subjected to pressure-molding in a magnetic field. The molded object is sintered in a vacuum or an inert gas atmosphere, and subjected to aging heat treatment at a temperature lower than or equal to the sintering temperature. Thereby well-balanced magnetic characteristics can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1996
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.03.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3254229

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-06598

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.04.1999

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74618

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08	B	7371-5E		
B 2 2 F 1/00	Y	7803-4K		
3/00	F	7803-4K		
H 0 1 F 1/053		7371-5E	H 0 1 F 1/04	H
			審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)	

(21)出願番号 特願平3-259694

(22)出願日 平成3年(1991)9月11日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 楠 昶生

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化

学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化

学工業株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】A合金を主としてR₂T₁₄B相(RはNd,Pr,Dy主体の希土類元素、TはFe又はFe及びCo)から成る合金とし、B合金をR、Co、Fe、B、M(Mは、Al、Cu等の元素の内から選ぶ元素)を含有し、かつ合金中の構成相としてR₂T₁₄L相及び/又はRリッチ相(T¹はFe、Co主体の遷移金属元素、同遷移金属及びM、LはB、B及びM)並びにRT²₁₄L相、RT²₁₃相、RT²₁₂相、R₂T²₁₇相及びRT²₁₅相(T²はFe、Co主体の遷移金属元素、同遷移金属及びB、同遷移金属及びM、同遷移金属及びB及びM)の5相の内の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99~70重量%に対してB合金粉末を1~30重量%混合し、混合合金粉末を磁場中加圧成形し、成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、更に焼結温度以下の低温で時効熱処理する。

【効果】高保磁力、高残留磁束密度、高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A合金を主として R_2 、 T_{14} 、B相（ここにRは、Nd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeまたはFeおよびCoを表す）から成る合金とし、B合金をR、Co、Fe、B、M（ここにRは上記に同じ、Mは、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ぶ1種又は2種以上の元素を表す）を含有し、かつ合金中の構成相として R_2 、 T^1 、L相および/またはRリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびM（ここにMは上記に同じ）、LはB、BおよびMを表す）並びに RT^2 、L相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_1$ 相および RT^2_3 相（ここにRおよびLは上記に同じ、 T^2 はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびB、同遷移金属およびM、同遷移金属およびBおよびMを表す）の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のB合金に含まれる RT^2 、L相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_1$ 相および RT^2_3 相の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が70℃以上1,155℃以下の金属間化合物であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載のB合金に含まれる5つの構成相の内、少なくとも1種以上の相が室温以上のキューリー温度を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2または3に記載のB合金に含まれる5つの構成相の内、少なくとも1種以上の相が室温以上のキューリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載のA合金、B合金およびA/B混合合金粉末の平均粒径が、0.5～20 μ mの範囲内であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種電気、電子機器に用いられる、磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石の中でもNd-Fe-B系磁石は、主成分であるNdが資源的に豊富でコストが安く、磁気特性に優れているために、近年益々その利用が広がりつつある。磁気特性向上のための開発研究も、Nd系磁石の発明以来精力的に行われてきており、数多くの研究や発明

が提案されている。Nd系焼結磁石の製造方法の1つである2種類の組成の異なった合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する方法（以下、2合金法という）に關しても数々の発明考案が提案されている。

【0003】 これまでに提案されている2合金法を大きく分けると、3種類に分類することができる。第1の方法は、混合する原料合金粉末の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉末を共に液体急冷法で作製混合する方法【特開昭63-93841、特開昭63-115307、特開昭63-252403、特開昭63-278208、特開平1-108707、特開平1-146310、特開平1-146309、特開平1-155603各号公報参照】である。この液体急冷法による合金を使用する2合金法については、最近50MG Oeを越える磁気特性が得られたと報告[E. Otuki, T. Otuka and T. Imai; 11th. Int. Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328参照]されている。

【0004】 第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉末を共に主として R_2 、Fe、B化合物とし含有される希土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有するNdリッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を2種類混合する方法【特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245昭3、特開平1-177335各号公報参照】である。

【0005】 第3の方法は、一方の合金を主として R_2 、Fe、B化合物からなる合金粉末とし、これに各種低融点元素、低融点合金、希土類合金、炭化物、硼化物、水素化合物等の粉末を混合焼結して、Nd系希土類磁石を製造する方法【特開昭60-230959、特開昭61-263201、特開昭62-181402、特開昭62-182249、特開昭62-206802、特開昭62-270746、特開昭63-6808、特開昭63-104406、特開昭63-114939、特開昭63-272006、特開平1-111843、特開平1-146308各号公報参照】である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術による2合金法ではNd系磁石合金の真に優れた磁気特性を実現させるのに適切でなかったり不十分だったりする点が多く存在する。即ち、前述した第1の方法では磁石合金のエネルギー積は高いが保磁力は約9kOe程度で、温度上昇によって保磁力が低下するというNd磁石特有の欠点のために、実用的には不十分な磁石特性である。最も大きな問題点は、磁場配向性である。第1の方法でも組成を適当に選ぶことによって、室温で磁性を示す合金を得ることができるが、液体急冷法によって得られる合金は非晶質アモルファス相あるいは微細結晶となるため、微粉にして磁場中で配向させても特定の結晶方位を磁場方向に配向させることができない。従って、混合した原料合金粉

体を磁場中成形しても得られる成形体の配向性は悪く、焼結後充分な磁石特性が得られないことになる。

【0007】第2の方法においては、磁石合金中の $R_2Fe_{1-x}B_x$ 化合物と共存する相はNdリッチ相あるいは $Nd_{1-x}Fe_xB_x$ 相であり、この両相とも室温では磁性を示さない。従って、磁性を持たない化合物の混在が配向性を乱すことになって、磁気特性の優れた磁石は得られない。また、混合する粉体として各種元素や種々の化合物を用いる第3の方法においてもこれらの化合物は磁性をもたないために、磁場中配向時に反磁場が大きくなって有効磁場強度が減少し、そのため磁場方向への磁性粒子の回転が不十分となって配向が乱れる。

【0008】第3の方法において、混合する粉体に低融点の元素あるいは合金を利用して磁気特性を向上させようとする提案があるが、これは焼結中に混合した低融点相が、 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 化合物の粒界に存在する格子欠陥や酸化相などのニュークリエーションサイトを除去し、粒界をクリーニングして保磁力を向上させるという考え方によるものである。しかし、低融点相の存在は次に述べるような理由から、実際には磁気特性の向上に対して逆に不利な条件となっている。低融点相が例えば660℃付近から融液となっていると、実際の焼結温度1,100℃では低融点相の粘度はかなり小さくなってしまう。その結果、成形体は液相焼結によって収縮しながら同時に粒の周囲を囲む融液の粘度が小さいために磁性粒子の回転が容易に起り、配向が乱れて磁気特性が劣化する。つまり、Nd磁石の液相焼結における望ましい液相成分は、適当な粘度を保って粒子の配向を乱さず、かつまた成形体を緻密化し、粒界を十分にクリーニングアップできることが必要なのである。従来の2合金法においては、液相成分が関与する磁場配向性と保磁力向上の両方の役割を十分に考慮し、これらが最適な条件となるよう液相合金成分の磁性と融点を適切に調整してはいなかった。本発明は2合金法における前述したような欠点を改良し、バランスのとれた磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる課題を解決するために2合金法を基本的に見直し、磁性体構成相の種類、特性等を適切に選択し組合せることにより充分満足できるバランスのとれた磁気特性が得られることを見出し、製造条件を詳細に検討して本発明を完成させた。本発明の要旨は、A合金を主として $R_2T_{1-x}B_x$ 相（ここにRは、Nd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeまたはFeおよびCoを表す）から成る合金とし、B合金をR、Co、Fe、B、M（ここにRは上記に同じ、Mは、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ぶ1種又は2種以上の元素を表す）を含有し、かつ合金中の構成相として R_2T

T 、L相および/またはRリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびM（ここにMは上記に同じ）、LはB、BおよびMを表す）並びに RT^2 、L相、 RT^2 相、 RT^2 相、 R_2T^2 相および RT^2 相（ここにRおよびLは上記に同じ、 T^2 はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびB、同遷移金属およびM、同遷移金属およびBおよびMを表す）の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造であり、更に詳しくは、B合金に含まれる RT^2 、L相、 RT^2 相、 RT^2 相、 R_2T^2 相および RT^2 相の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が700℃以上1,155℃以下の金属間化合物であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキューリー温度を有する磁性体であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキューリー温度ならびに結晶磁気異性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法である。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。本発明は所謂2合金法と称する希土類永久磁石（以下、磁石合金Cという）の製造方法であり、原料となるA合金は主として $R_2T_{1-x}B_x$ 化合物相からなり、RはYを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種類以上の希土類元素である。またTはFeまたはFeおよびCoを表し、Coの含有量は重量%で0.1～40%である。Co添加によりA合金のキューリー温度が上昇し、また合金の耐食性も改善される。A合金は原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属は純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。得られたインゴットは、 $R_2T_{1-x}B_x$ 相が α Feと希土類リッチ相との包晶反応によって形成されるため、鑄造後も凝固偏析によって α Fe相、Rリッチ相、Bリッチ相、Nd₂Co相等が残留する場合がある。本発明においてはA合金中の $R_2Fe_{1-x}B_x$ 相が多いほうが望ましいので、必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700～1,200℃の温度領域で1時間以上熱処理すれば良い。

【0011】B合金は主としてR、Co、Fe、BおよびMから成る合金で、組成式 $R_xFe_yCo_zB_wM_v$ （ここにRは、Yを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、Mは、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ぶ1種又は2種以上の元素を表す。また

添え字 a, b, c, d, e の範囲は、 $15 \leq a \leq 40, 0 \leq b \leq 80, 5 \leq c \leq 85, 0 \leq d \leq 20, 0.1 \leq e \leq 20, a+b+c+d+e=100$ (各原子%)) で表わされ、A合金と同様に原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属としては純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、純コバルト、フェロボロン、各種純金属さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。希土類元素Rの量aが15原子%未満ではRが少な過ぎるために焼結工程において十分な量の液相が得られず、焼結体の密度が上がらなくなり、40原子%を越えると合金の融点が低くなり過ぎて磁気特性の向上効果がなくなる。Coの量cが5原子%未満では RT^{12} 、B相、 RT^{13} 相、 RT^{14} 相、 R_2T^{15} 相および RT^{16} 相等の各相が出現しなくなり、磁気特性の向上効果が得られない。また、液体急冷法によって得られた薄帯を熱処理してもB合金を作製することができる。即ち、液体急冷法において、急冷後のB合金はアモルファス相或は微細結晶相となっており、これを結晶化温度以上の温度で一定時間以上加熱することにより、結晶化或は再結晶成長させて、本発明の所定の構成相を析出させることが出来る。

【0012】この組成範囲においてB合金中に主に出現する相は、 R_2T^{11} 、B相(主として R_2Fe_{11} 、B相)、Rリッチ相(ここにRは上記に同じ、 T^{11} はFe、Coを主体とする遷移金属元素を表す)並びに RT^{12} 、B相、 RT^{13} 相、 RT^{14} 相、 R_2T^{15} 相および RT^{16} 相(ここにRは上記に同じ、 T^{12} はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す)等であり、本発明では前2相および後5相の内少なくとも1種または2種以上の相を含むB合金を使用することに特徴がある。なおRリッチ相と表記した相は、R成分が35原子%以上となるRに富んだ各種の相全てを表すものとする。これら7種類の相のうち、 R_2Fe_{11} 、B相、Rリッチ相の2相は、従来公知の2合金法や、通常の希土類鉄ボロン系磁石合金の製造法によっても出現していた相である。残りの RT^{12} 、B相、 RT^{13} 相、 RT^{14} 相、 R_2T^{15} 相、 RT^{16} 相の5種類の相は、B合金に5原子%以上のCoを添加することにより出現し、本発明の2合金法において特有のものである。これら5相はCoを5原子%以上添加することによって初めてB合金中に平衡相として出現したものである。図1は本発明のB合金の鑄造組織写真を走査電子顕微鏡により撮影し、組成をEPMA(電子プローブX線マイクロアナライザー)およびX線解析により求めた1例で1. RT^{12} 、B相、2. RT^{13} 相、3. RT^{14} 相、4. Rリッチ相の存在が明確に表されている。本発明による2合金法は、B合金中にこれら5相のうち、少なくとも1種以上含むことを特徴とし、これらの相の存在によって2合金法で作製された磁石合金に高い磁気特性を実現することができた。

【0013】本発明では以上述べたA合金、B合金を特

定割合に混合し、所謂2合金法によって磁石合金Cを作製し、高い磁気特性を発現させることができた。以下、B合金におけるこれら混合相の存在が磁石合金の高い磁気特性をもたらした理由について述べる。まず第1の理由として、これら混合相が室温以上のキュリー温度を持つことが挙げられ、これは添加元素Coによって達成された。さらに、これらの相は特定の結晶方向に結晶磁気異方性を持つ。従って、主な構成相としてこれらの相の1種以上を含有するB合金粉末を主に R_2Fe_{11} 、B相から成るA合金粉末に混合して磁場で配向させると、B合金も強磁性体で磁気異方性を持つため、加えた磁場方向にほぼ全ての粒子が結晶方向を揃えて配向し、高い磁気特性が得られることになる。

【0014】第2の理由は、これらの相の融点がNd系希土類磁石の液相焼結にとって適当な温度範囲、即ち700℃以上1,155℃以下の範囲となることである。この温度範囲はNdリッチ相の融点(500～650℃)よりは高く、しかも R_2Fe_{11} 、B相の融点(1,155℃)以下の温度である。従って、通常の焼結温度においてNdリッチ相のみが存在していて融液の粘度が下がり過ぎてしまい、その結果粒子の配向を乱してしまうようなことがなく、かつまた液相となって粒界をクリーニングしながら密度を上げ、焼結後高い磁石特性を実現することになる。Co添加によるもう1つの効果として、耐食性の向上が挙げられる。B合金はA合金より希土類元素を多く含有するため酸化劣化しやすくなるが、Coを添加することにより酸化劣化を防止することができ、安定した磁気特性が得られる。またA合金にCoを添加することも合金の耐食性を向上させ酸化劣化が少なくなって、安定した磁気特性が得られる。B合金に添加されるDyは、焼結後も粒界近傍に多く存在し、磁石合金Cの保磁力を向上させる効果がある。同じくB合金に添加される各種元素M(ここにMは、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ぶ1種又は2種以上の元素を表す)も、磁石合金Cの保磁力を向上させる効果がある。

【0015】次に2合金法による磁石合金Cの製造方法を述べる。上記のようにして得られたA合金およびB合金は、各インゴットを別々に粉碎した後、所定割合に混合される。粉碎は、湿式又は乾式粉碎にて行われる。希土類合金は非常に活性であり、粉碎中の酸化を防ぐことを目的に、乾式粉碎の場合はAr又は窒素などの雰囲気中で、湿式粉碎の場合はフロンなどの非反応性の有機溶媒中で行われる。混合工程も必要に応じて不活性雰囲気又は溶媒中で行われる。粉碎は一般に粗粉碎、微粉碎と段階的に行われるが、混合はどの段階で行われても良い。即ち粗粉碎後に所定量混合し引続いて微粉碎を行ってもよいし、全ての粉碎を完了した後所定の割合に混合してもよい。A、B両合金がほぼ同じ平均粒径で均一に混合されることが必要で、平均粒径は0.5～20μmの範囲

が良く、0.5 μm 未満では酸化され劣化し易く、20 μm を越えると焼結性が悪くなる。

【0016】A合金粉末とB合金粉末の混合割合は、A合金粉末99~70重量%に対してB合金粉末を1~30重量%の範囲で混合するのが良く、B合金粉末が1重量%未満では焼結密度が上がらなくなり保磁力が得られないし、30重量%を越えると焼結後の非磁性相の割合が大きくなり過ぎて、残留磁束密度が小さくなってしまう。得られたA合金とB合金の混合微粉は、次に磁場中成型プレスによって所望の寸法に成型され、さらに焼結熱処理する。焼結は900 ~1,200 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で真空又はアルゴン雰囲気中にて30分以上行ない、続いて焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。焼結後、磁石合金Cの成形体の密度は対真密度比で95%以上に緻密化しており高い残留磁束密度が得られる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施態様を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、比較例1) 純度99.9重量%のNd、Feメタルとフェロボロンを用いて組成式 $12.5\text{Nd}-6\text{B}-81.5\text{Fe}$ (各原子%)の合金を、高周波溶解炉のAr雰囲気中にて溶解鋳造した後、このインゴットを1,070 $^{\circ}\text{C}$ 、Ar雰囲気中にて20時間溶体化した。これをA1合金とする。次に同じく純度99.9重量%のNd、Dy、Fe、Co、Alメタルとフェロボロンを用いて組成式 $20\text{Nd}-10\text{Dy}-20\text{Fe}-6\text{B}-40\text{Co}-4\text{Al}$ の合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて溶解鋳造し、これをB1合金とした。A1合金インゴットとB1合金インゴットをそれぞれ別々に窒素雰囲気中にて粗粉碎して30メッシュ以下とし、次にA1合金粗粉90重量%にB1合金粗粉を10重量%秤量して、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、平均粒径約5 μm に微粉碎した。得られた混合微粉末を15kOeの磁場中で配向させながら、約1 Ton/ cm^2 の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体はAr雰囲気中の焼結炉内で1,070 $^{\circ}\text{C}$ で1時間焼結され、さらに530 $^{\circ}\text{C}$ で1時間時効熱処理して急冷し、磁石合金C1を作製した。

【0018】比較のため実施例1と同じ組成となる合金を従来の1合金法にて製造し、比較例1とした。即ち、A1、B1両合金混合後と同じ組成(磁石合金C1)を最初から秤量し、溶解、粉碎、焼結、時効熱処理して2合金法による磁石(実施例1の磁石組成C1)と磁気特性を比較した。この磁石合金C1の組成は、2合金法による実施例1、1合金法による比較例1共に、 $13.1\text{Nd}-0.8\text{Dy}-3.2\text{Co}-6.0\text{B}-0.3\text{Al}-76.6\text{Fe}$ である。表1に実施例1と比較例1の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例1の磁気特性は比較例1に比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例1が大きく勝っている。このように磁石合金Cの組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、2合金法がNd磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。B1合金の鋳造状態での金属組織を、図1に走査電子顕微鏡の反射電子像写真によって示した。写真の明暗から判る通りB1合金中の主な構成相は4つある。各相は、EPMA(電子プローブX線マイクロアナライザー)およびX線解析によって、図中に示したように RT^2_1 相、 RT^2_2 相、 RT^2_3 相、Rリッチ相であることが判明した。

【0019】(実施例2~24、比較例2~24)表1、表2および表3に示したように実施例2~24の合金組成に対応して、A合金としてA2~A24の組成合金を作り、B合金としてB2~B24の組成合金を作製し、以下実施例1と同様の方法で粉碎、所定の比率に混合、磁場中成型、焼結(1,050 ~1,120 $^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間)、時効処理(500 ~650 $^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 10$ 時間)を行い2合金法磁石合金C2~C24を製造し、その磁気特性を測定して表1、表2、表3に示した。比較のため実施例2~24と同じ組成となる合金を1合金法により作製した以外は実施例2~24と同条件により磁石合金C2~C24を製造し、磁気特性を測定して比較例2~24とし、表1、表2、表3に示した。

【0020】

【表1】

例 番号	項目	合金混合率	原料A B合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大以材料一積 MGoe	燒結体密度 g/cc
実施例 1 比較例 1	A1 B1 C1= A1+B1	90重量% 10重量% C1= A1+B1	12.5Nd-6.0B-81.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Al-40.0Co 13.1Nd-0.8Dy-3.2Co-5.0B-0.3Al-76.6Fe 実施例 1 C1合金に同じ	13.5 12.6	14.5 8.4	45.6 36.9	7.44 7.42
	A2 B2 C2= A2+B2	90重量% 10重量% C2= A2+B2	12.5Nd-6.0B-3.0Co-78.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Cu-40.0Co 13.1Nd-0.8Dy-5.9Co-5.9B-0.3Cr-74.0Fe 実施例 2 C2合金に同じ	13.5 12.7	13.5 9.6	43.4 38.6	7.41 7.43
実施例 3 比較例 3	A3 B3 C3= A3+B3	90重量% 10重量% C3= A3+B3	12.5Nd-6.0B-10.0Co-71.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Zn-40.0Co 13.1Nd-0.8Dy-12.4Co-6.0B-0.3Zn-67.4Fe 実施例 3 C3合金に同じ		13.4	44.1	7.49
	A4 B4 C4= A4+B4	90重量% 10重量% C4= A4+B4	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-81.5Fe 20.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0In-40.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-3.1Co-6.0B-0.3In-76.7Fe 実施例 4 C4合金に同じ		14.5 8.3	44.7 35.5	7.45 7.39
実施例 5 比較例 5	A5 B5 C5= A5+B5	90重量% 10重量% C5= A5+B5	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Si-40.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-7.8Co-6.0B-0.3Si-72.0Fe 実施例 5 C5合金に同じ	13.5 12.5	13.8 9.6	44.5 36.25	7.48 7.39
	A6 B6 C6= A6+B6	90重量% 10重量% C6= A6+B6	10.0Nd-2.0Pr-0.5Dy-6.0B-5.0Co-76.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-2.0P-42.0Co 10.8Nd-1.8Pr-1.3Dy-8.0Co-6.0B-0.2P-71.9Fe 実施例 6 C6合金に同じ	13.3 12.4	15.6 7.0	42.8 35.5	7.47 7.42
実施例 7 比較例 7	A7 B7 C7= A7+B7	90重量% 10重量% C7= A7+B7	12.5Pr-6.0B-81.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-2.0S-42.0Co 1.6Nd-11.5Pr-0.8Dy-3.3Co-6.0B-0.2S-76.6Fe 実施例 7 C7合金に同じ	13.6 12.2	14.1 3.9	44.5 13.8	7.50 7.27
	A8 B8 C8= A8+B8	90重量% 10重量% C8= A8+B8	12.5Pr-6.0B-3Co-78.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Ti-40.0Co 1.6Nd-11.5Pr-0.8Dy-5.9Co-6.0B-0.3Ti-73.9Fe 実施例 8 C8合金に同じ	13.6 12.4	14.3 4.7	45.6 31.9	7.46 7.35

例 番号	項目	合金混合率	原料A B合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大磁化率 MGOe	焼結体密度 g/cc
実施例9 比較例9		A9 90重量% B9 10重量% C9= A9+B9	12.5Pr-6.0B-10.0Co-71.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0V-40.0Co 1.6Nd-11.5Pr-0.8Dy-12.4Co-6.0B-0.3V-67.4Fe 実施例9 C9合金と同じ	13.7 12.6	13.4 7.8	45.2 34.8	7.50 7.45
		A10 90重量% B10 10重量% C10= A10+B10	10.0Pr-2.5Nd-6.0B-5.0Co-76.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Cr-40.0Co 3.9Nd-9.2Pr-0.8Dy-7.8Co-6.0B-0.3Cr-72.0Fe 実施例10 C10合金と同じ	13.6 12.5	13.3 8.0	45.4 35.2	7.46 7.48
実施例11 比較例11		A11 90重量% B11 10重量% C11= A11+B11	10.0Pr-2.5Nd-6.0B-15.0Co-66.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Mn-40.0Co 3.9Nd-9.2Pr-0.8Dy-17.0Co-6.0B-0.3Mn-62.8Fe 実施例11 C11合金と同じ	13.7 12.6	12.4 7.0	45.5 28.8	7.53 7.51
		A12 90重量% B12 10重量% C12= A12+B12	12.5Nd-6.0B-81.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Ge-40.0Co 12.3Nd-0.8Pr-0.8Dy-3.2Co-6.0B-0.3Ge-76.6Fe 実施例12 C12合金と同じ	13.6 12.4	13.8 7.5	44.0 24.8	7.43 7.41
実施例13 比較例13		A13 90重量% B13 10重量% C13= A13+B13	12.5Nd-6.0B-3.0Co-78.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Zr-40.0Co 12.3Nd-0.8Pr-0.8Dy-5.9Co-6.0B-0.3Zr-73.9Fe 実施例13 C13合金と同じ	13.6 12.4	13.7 8.5	45.0 35.8	7.44 7.42
		A14 90重量% B14 10重量% C14= A14+B14	12.5Nd-6.0B-10.0Co-71.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Nb-40.0Co 12.3Nd-0.8Pr-0.8Dy-12.4Co-6.0B-0.3Nb-67.4Fe 実施例14 C14合金と同じ	13.6 12.7	13.8 8.5	44.0 36.8	7.49 7.47
実施例15 比較例15		A15 90重量% B15 10重量% C15= A15+B15	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-81.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Mo-40.0Co 0.0Nd-3.1Pr-0.8Dy-3.1Co-6.0B-0.3Mo-76.7Fe 実施例15 C15合金と同じ	13.6 12.6	12.9 8.1	45.0 35.8	7.46 7.42
		A16 90重量% B16 10重量% C16= A16+B16	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Pd-40.0Co 0.0Nd-3.1Pr-0.8Dy-7.7Co-6.0B-0.3Pd-72.1Fe 実施例16 C16合金と同じ	13.5 12.7	13.4 8.3	44.7 36.8	7.47 7.46

例番号	項目	合金混合率	原料A B合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大以試一積 MGoe	焼結体密度 g/cc
実施例 1 7 比較例 1 7	実施例 1 7	A17 90重量% B17 10重量% C17=A17+B17	10.0Nd-2.0Pr-0.5Dy-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Ag-40.0Co 10.0Nd-2.6Pr-1.2Dy-7.7Co-6.0B-0.3Ag-72.2Fe 実施例 1 7 C17 合金に同じ	13.1 12.6	16.4 8.7	40.2 35.8	7.43 7.40
	比較例 1 7						
実施例 1 8 比較例 1 8	実施例 1 8	A18 90重量% B18 10重量% C18=A18+B18	12.5Pr-6.0B-81.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Cd-40.0Co 0.8Nd-12.3Pr-0.8Dy-3.1Co-6.0B-0.3Cd-76.7Fe 実施例 1 8 C18 合金に同じ	13.4 12.3	13.3 9.0	44.4 33.2	7.39 7.34
	比較例 1 8						
実施例 1 9 比較例 1 9	実施例 1 9	A19 90重量% B19 10重量% C19=A19+B19	12.5Pr-6.0B-3.0Co-78.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Sn-40.0Co 0.8Nd-12.3Pr-0.8Dy-5.9Co-6.0B-0.3Sn-73.9Fe 実施例 1 9 C19 合金に同じ	13.3 12.1	12.5 7.9	43.5 32.8	7.39 7.37
	比較例 1 9						
実施例 2 0 比較例 2 0	実施例 2 0	A20 90重量% B20 10重量% C20=A20+B20	12.5Pr-6.0B-10.0Co-71.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Sb-40.0Co 0.8Nd-12.3Pr-0.8Dy-12.3Co-6.0B-0.3Sb-67.5Fe 実施例 2 0 C20 合金に同じ	13.6 12.5	13.5 8.5	44.0 33.8	7.54 7.52
	比較例 2 0						
実施例 2 1 比較例 2 1	実施例 2 1	A21 90重量% B21 10重量% C21=A21+B21	10.0Pr-2.5Nd-6.0B-5.0Co-75.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Hf-40.0Co 3.1Nd-10.0Pr-0.8Dy-7.6Co-6.0B-0.3Hf-72.2Fe 実施例 2 1 C21 合金に同じ	13.6 12.2	13.1 8.3	44.0 34.5	7.42 7.43
	比較例 2 1						
実施例 2 2 比較例 2 2	実施例 2 2	A22 90重量% B22 10重量% C22=A22+B22	10.0Pr-2.5Nd-6.0B-15.0Co-66.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Ta-40.0Co 3.1Nd-10.0Pr-0.8Dy-16.9Co-6.0B-0.3Ta-62.9Fe 実施例 2 2 C22 合金に同じ	13.7 12.8	11.9 8.5	45.0 32.3	7.54 7.52
	比較例 2 2						
実施例 2 3 比較例 2 3	実施例 2 3	A23 90重量% B23 10重量% C23=A23+B23	12.5Nd-6.0B-2.0Co-79.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0W-40.0Co 12.3Nd-0.8Pr-0.8Dy-4.9Co-6.0B-0.3W-74.9Fe 実施例 2 3 C23 合金に同じ	13.6 12.4	13.9 9.5	45.2 36.1	7.45 7.42
	比較例 2 3						
実施例 2 4 比較例 2 4	実施例 2 4	A24 91重量% B24 9重量% C24=A24+B24	11.5Nd-1.0Dy-6.0B-20.0Co-61.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-4.0Cr-2.0Si-38.0Co 11.4Nd-0.8Pr-1.7Dy-21.3Co-6.0B-0.2Si-0.3Cr-58.3Fe 実施例 2 4 C24 合金に同じ	13.0 12.1	12.7 8.5	41.6 30.7	7.53 7.52
	比較例 2 4						

【0023】

【発明の効果】本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高

保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。従って今後、各種電気、電子機器用の高性能磁石として広汎に利用されることが期待される。

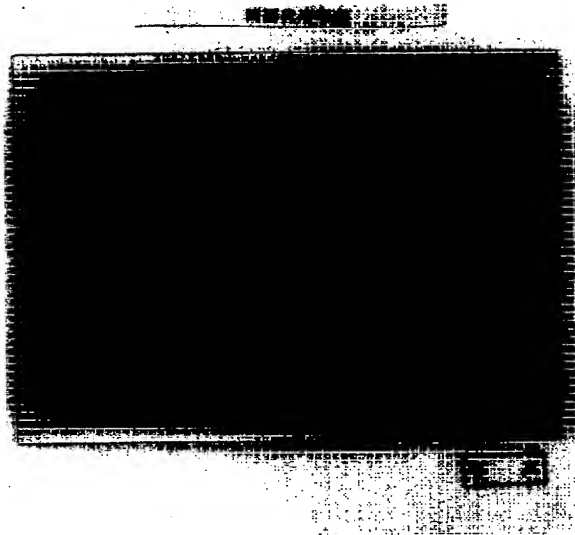
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のB1合金の鑄造状態での金属組織を示す走査電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

- | | |
|-----|--------------------|
| * 1 | RT ₄ B相 |
| 2 | RT ₃ 相 |
| 3 | RT ₂ 相 |
| * 4 | Rリッチ相 |

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年7月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉体を共に主としてR₂Fe₁₄B化合物とし含有される希

土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有するNdリッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を2種類混合する方法〔特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245903、特開平1-177335各号公報参照〕である。